

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-181201  
 (43)Date of publication of application : 29.06.1992

(51)Int.Cl. G02B 3/00  
 C03C 17/23  
 C03C 21/00

(21)Application number : 02-310213

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 16.11.1990

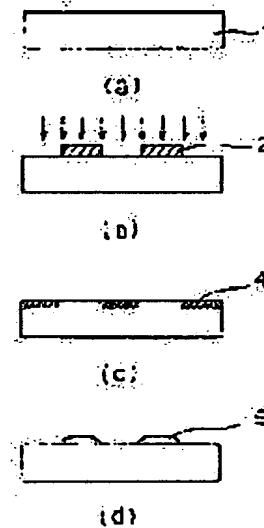
(72)Inventor : AKIYAMA ZENICHI  
 MIYAGUCHI YOICHIRO  
 KOMORI SATOSHI

## (54) MICROLENS

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To easily adjust a focal length by subjecting a substrate to a surface treatment, then sticking a gelatinous material essentially composed of a silicon alkoxide, metal alkoxide or the compd. analogous thereto to desired points and sintering the material.

**CONSTITUTION:** After resist patterns 2 are formed on the glass substrate 1, the substrate 1 is subjected to surface reforming and thereafter, the patterns 2 are peeled. The surface reformed parts of the substrate 1 are made into the surface having super water repellency. The gelatinous material essentially composed of the silicon alkoxide, metal alkoxide or the compd. analogous thereto is then applied on the substrate and is calcined. The material is further solidified by calcination, by which the microlenses 5 are obtd. The curvature of the lenses 5 is increased by applying further such gelatinous material and calcining the material. The microlenses having the arbitrary curvature are obtd. by repeating such operation.



## ⑫ 公開特許公報 (A)

平4-181201

⑬ Int.CI.<sup>5</sup>

G 02 B 3/00  
 C 03 C 17/23  
     21/00  
 G 02 B 3/00

識別記号

府内整理番号

A 7036-2K  
 7003-4G  
 B 7003-4G  
 B 7036-2K

⑭ 公開 平成4年(1992)6月29日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全7頁)

⑮ 発明の名称 マイクロレンズ

⑯ 特 願 平2-310213

⑰ 出 願 平2(1990)11月16日

⑮ 発明者	秋山 善一	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑮ 発明者	宮口 耀一郎	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑮ 発明者	小森 敏	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑯ 出願人	株式会社リコー	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	

## 明細書

## 1. 発明の名称

マイクロレンズ

## 2. 特許請求の範囲

(1) 透明基板上の所望する箇所を表面改質した後、ケイ素アルコキシド、金属アルコキシド、またはこれと類似の結合を有する化合物を主体とするゲル状材料を該所望する箇所に付着させ、焼成することを特徴とするマイクロレンズ。

(2) 透明基板上の所望する箇所をエッティングした後、ケイ素アルコキシド、金属アルコキシド、またはこれと類似の結合を有する化合物を主体とするゲル状材料を該所望する箇所に付着させ、焼成することを特徴とするマイクロレンズ。

(3) 前記ゲル状材料に金属イオンを添加することを特徴とする請求項1または2に記載のマイクロレンズ。

(4) 前記ゲル状材料にイオン発色團材料を添加することを特徴とする請求項1または2に記載のマイクロレンズ。

(5) 前記ゲル状材料焼成後、マイクロレンズを染料または顔料で着色することを特徴とする請求項1、2、3または4に記載のマイクロレンズ。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は、マイクロレンズに関し、より詳しくは、三次元分布屈折率平板マイクロレンズに関するもの。

## 【従来の技術】

従来のマイクロレンズの作成方法には、①第5図(a)～(e)に示すように、基板26にメタルマスク27を形成後(第5図(a))、HCl等でNa、K、Ca等の脱イオン処理し、水洗乾燥後(第5図(b))、金属イオンを拡散し(第5図(c))、メタルマスク27を除去し(第5図(d))、加熱処理することによりマイクロレンズ30を作成する(第5図(e))イオン交換法、②光感性ガラスの溶解と部分残留部をフォトリソグラフィーで形成する方法、③エッティングによってマイクロレンズをパターン形成する方法がある。

## [発明が解決しようとする課題]

ところが、前述の①のイオン交換法は、イオン注入もしくは拡散後の熱アニールによる活性化が必要であるが、アニール温度とイオン交換時の処理条件により拡散の程度と横広がりが決定され、この拡散の程度と横広がりによりマイクロレンズの焦点距離とレンズのサイズが決定される。それ故、熱アニールにより活性化する際には、アニール温度分布の均一性、昇温-降温の安定性、さらにイオン交換の酸処理の均一性、液管理及び洗浄と煩雑な工程パラメータがある。また屈折率制御のためのイオンドープ量も10~20モル%程度入しており、これは炭酸塩や硝酸塩の形で550~600℃程度の溶融塩中で置換するので、ガラスに亀裂やヘーキングが起こり易く危険である。

②のフォトリソ法は、光感性能のガラスを使用するため、材料が高価となり、また取扱いに制限多い。

③のエッチング法は、エッチング工程プロセスと焼成工程で行われるが、焦点進度、レンズ寸法

る部分)にレジストをマスクとして残し、他をフッ素プラズマにより表面改質を行なった後、ケイ素アルコキシド、金属アルコキシドまたはこれと類似の結合を有する化合物を主体とするゲル状材料を前記所望する箇所に付着させて焼成することにより簡易なプロセスで容易にマイクロレンズを形成することができる。また、ゲル状材料の塗布量、塗布回数によりマイクロレンズのサイズおよび曲率を自由に操作することができ、従って曲率により焦点距離を調整することができる。

また、ガラス基板にフォトリソグラフィー、エッチング工程により所望する箇所をエッチングした後、ケイ素アルコキシド、金属アルコキシドまたはこれと類似の結合を有する化合物を主体とするゲル状材料を前記所望する箇所に付着させて焼成することにより簡易なプロセスで容易にマイクロレンズを形成することができる。また、基板とフォトレジストの密着性によりマイクロレンズの曲率を自由に操作することができ、従ってマイクロレンズの焦点距離を調整することができる。

等の制御性に問題が多い。

本発明は上記の点を解決しようとするもので、その目的はサイズや焦点距離を容易に制御でき、かつ簡易なプロセスで容易に作製できるマイクロレンズを提供することにある。

## [課題を解決するための手段]

本発明は、透明基板上の所望する箇所を表面改質した後、ケイ素アルコキシド、金属アルコキシド、またはこれと類似の結合を有する化合物を主体とするゲル状材料を該所望する箇所に付着させ、焼成することを特徴とするマイクロレンズ、または透明基板上の所望する箇所をエッチングした後、ケイ素アルコキシド、金属アルコキシド、およびこれと類似の結合を有する化合物を主体とするゲル状材料を該所望する箇所に付着させ、焼成することを特徴とするマイクロレンズに関する。

## [作用]

本発明では、ガラス基板にフォトリソグラフィーにより所望する箇所(マイクロレンズを形成す

る)にレジストをマスクとして残し、他をフッ素プラズマにより表面改質を行なった後、ケイ素アルコキシド、金属アルコキシドまたはこれと類似の結合を有する化合物を主体とするゲル状材料を前記所望する箇所に付着させて焼成することにより簡易なプロセスで容易にマイクロレンズを形成することができる。また、焦点深度を調整することができる。

さらに、ゲル状材料にイオン発色団材料を添加することによりマイクロレンズに着色させることができるので、カラーフィルタなしでカラーセンサが可能となり、また使用するイオン発色団材料の種類と量によりカラーを制御することができる。

さらに、ゲル状材料焼成後、得られたマイクロレンズを染料、顔料により添加することでカラ化ができる、従って1層のみのコンパクトなカラーマイクロレンズができる。

## [実施例]

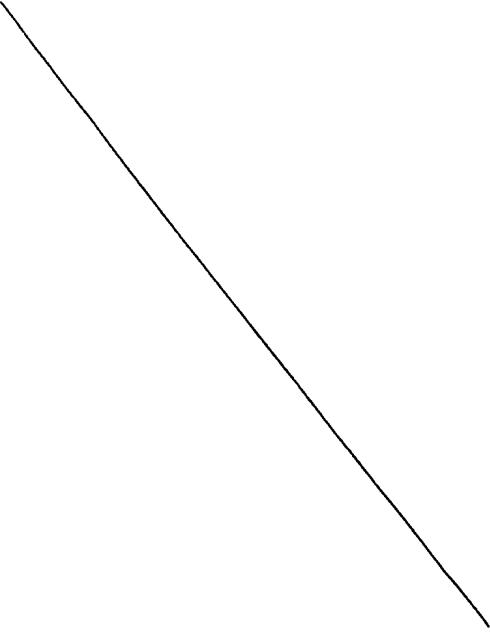
次に第1の本発明を実施例に基づいて説明する。

本発明のマイクロレンズの一実施例の作成工程を第1図に示す。本実施例では、例えば、TEOS

( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )を主成分とし、15モル% Csとエタノール希釈  $\text{H}_2\text{O}$  を加えて加水分解縮重合を行なう。Csは硫酸セシウム ( $\text{CsNO}_3$ ) をエチレングリコールに溶解させ規定量を与える。さらに表面張力を減少させるためにジメチルフォルムアミド (DMF) をくわえ、この時均一分散させるため超音波を利用しても良い。このガラス前駆体を80°C 5時間以上熟成することによりゲル状材料を得る。

脱脂洗浄したガラス基板1(第1図(a))にフォトリソグラフィーによりマイクロレンズのレジストパターン2を形成する。ここでフォトレジストはノボラック系の東京応化社製OFPR 800を使用した。レジストによるパターン形成後、フッ素ラジカル3による基板の表面改質を行なった後(第1図(b))、レジストパターン2を剥離した(第1図(c))。これにより、基板の表面改質された部分の臨界表面張力は20dyn/cm以下になるので、超撥水性の表面4となる。次に前述のゲル状材料をディップ法、スピナーラーまたはロールコーティングにより塗布し、仮焼きをする。塗布により表面改質を

オノ半径の大きい材料を添加することにより得られる。例えば、Cs<sup>+</sup>イオンを15モル%程度ゲル状材料に添加すると屈折率は1.8~2.0となる。



行ってない部分、すなわちレジストパターン2のあった部分のみにゲル状材料が凝集する。また、この時クラック等が生じないように室温から220°Cまで48時間かけて焼く。この1次固化によりゲル溶媒が乾燥するので半球状のものが収縮し、さらに300°Cから600°Cの温度で1時間、焼成固化することによりマイクロレンズ5が得られる(第1図(d))。

またマイクロレンズ5の曲率を大きくするには、スピナーラー、ロールコーティングまたはディップ法でさらにゲル状材料を塗布し焼成する。この操作を繰り返すことにより任意の曲率のマイクロレンズ5が得られる。

またこの状態ではシラノール基( $\text{SiOH}$ )は残っているので絶縁性等の問題があるときは、この上に保護膜  $\text{SiO}_2$  または  $\text{SiON}$  等を0.5~1 μm程度形成することで解決される。

次に、マイクロレンズの屈折率を調整するには、ゲル状材料調整時に第1表に示した各種イオンを添加するが、屈折率を大きくしたい場合、イ

第1図

イオン	イオン半径 (Å)	電子分極率 $\text{cm}^3 \times 10^{-24}$
$\text{Li}^+$	0.69	0.03
$\text{Na}^+$	0.95	0.41
$\text{K}^+$	1.33	1.33
$\text{Rb}^+$	1.48	1.98
$\text{Cs}^+$	1.69	3.34
$\text{Tl}^+$	1.49	5.20
$\text{Mg}^{2+}$	0.65	0.09
$\text{Ca}^{2+}$	0.99	1.1
$\text{Sr}^{2+}$	1.13	1.6
$\text{Ba}^{2+}$	1.35	2.5
$\text{Zn}^{2+}$	0.74	0.8
$\text{Cd}^{2+}$	1.03	1.8
$\text{Pb}^{2+}$	1.32	4.9
$\text{B}^{3+}$	0.20	0.003
$\text{Al}^{3+}$	0.50	0.052
$\text{La}^{3+}$	1.15	1.04
$\text{Si}^{4+}$	0.41	0.017
$\text{Ti}^{4+}$	0.68	0.19
$\text{Ge}^{4+}$	0.53	0.73
$\text{Zr}^{4+}$	0.80	0.37
$\text{Sn}^{4+}$	0.71	3.4
$\text{Ce}^{4+}$	1.01	0.73
$\text{F}^-$	1.36	1.04
$\text{O}^{2-}$	1.40	3.88

また、マイクロレンズをカラー化するには、各種のイオン発色材料を選んでゲル状材料に添加することにより各色のマイクロレンズを得ることができる。イオン発色材料には、例えば、Cr<sup>+</sup>(黄)、Co<sup>+</sup>(青)、U<sup>++</sup>(橙)等がある。またCdSe(赤)等のような物質はガラス中でイオン結合が熱アニールにより再結合発色させることができるので化合物発色団も応用できる。但し、これらの発色団も屈折率に寄与するので注意が必要である。

また、各種のカラーマイクロレンズを同一基板上に形成する場合、第2図に示すように各種のカラーゲル状材料を用意しておき、レジスト形成後、表面改質して撥水性表面7とし、レジストパターンを除去した基板6(第2図(a))にカラーゲル状材料塗布、焼成してマイクロレンズ8を形成した(第2図(b))。次に、酸素プラズマ9により処理を行い、撥水性表面7を親水性表面10に変え(第2図(c))、レジストパターン11を形成後、フッ素ラジカル12による基板の表面改質を行なった(第2図(d))後、レジストパターン11を除去し、

を利用しても良い。このガラス前駆体を80℃で5時間以上熟成することによりゲル状材料を得る。

脱脂洗浄したガラス基板14(第3図(a))をプラズマ15により基板14の表面改質を行なう(第3図(b))。基板14とレジストの密着性を良好にするためであり、この密着性はマイクロレンズの曲率に相当しこの曲率を自由に操作することにより、マイクロレンズの焦点距離を調整することができる。例えば、フッ素ラジカルによる表面改質では密着性が向上し、酸素プラズマによる表面改質では密着性が低下する。また、プラズマによる表面改質にほかにシランカップリング剤を使用しても良い。次に、表面改質した基板16にフォトリソグラフィーによりレジストパターン17を形成する(第3図(c))。ここでフォトレジストはノボラック系の東京応化社製OFPR 800を使用した。レジストパターン17を形成後、エッチング工程によりエッチングする。ここで使用するエッチング液としては、F<sup>-</sup>イオンを含む水溶液、例えば、NH<sub>4</sub>F水溶液(触媒として酢酸、リン酸を加える。)で室温か

別色のカラーゲル状材料を塗布、焼成してマイクロレンズ13を形成した(第2図(e))。以下、同様にして同一基板上に各色のマイクロレンズを形成することができる。

さらに、マイクロレンズをカラー化する方法として、第1図のゲル化材料の焼成により得られたマイクロレンズにフォトリソグラフィーにより所望するピット以外をマスクして、染料、顔料により染色することにより、同一基板に各色のマイクロレンズを得ることができる。

次に第2の本発明を実施例に基づいて説明する。

本発明のマイクロレンズの一実施例の作成工程を第3図に示す。本実施例では、例えば、TEOS(Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)を主成分とし、15モル%Csとエタノール希釈H<sub>2</sub>Oを加えて加水分解縮重合を行なう。Csは硫酸セシウム(CsNO<sub>3</sub>)をエチレングリコールに溶解させ規定量を与える。さらに表面張力を減少させるためにジメチルフルムアミド(DMF)を加え、この時均一分散させるため超音波

ら50℃の温度範囲で等方ウェットエッティングを行なう。その後、レジストパターン17を剥離する(第3図(d))。次に、前述のゲル状材料をディップ法、スピナーまたはコールコータにより塗布し仮焼きをする。エッティング部分18以外の部分は表面角質されているので、エッティング部分18のみにゲル状材料が凝集する。またこの時、クラック等が生じないように室温から220℃まで48時間かけて焼く。この1次固化によりゲル溶媒が乾燥するので半球状のものが収縮し、さらに300℃から600℃の温度で1時間、焼成固化することによりマイクロレンズ19が得られる(第3図(e))。

また、この状態ではシラノール基(SiOH)は残っているので絶縁性等の問題があるときは、この上に保護膜SiO<sub>2</sub>またはSiON等を0.5～1μm程度形成することで解決される。

次に、マイクロレンズの屈折率を調整するには、第1の本発明と同様にゲル状材料調整時に第1表に示した各種イオンを添加するが、屈折率を大きくしたい場合、イオン半径の大きい材料を添

加することにより得られる。

また、マイクロレンズをカラー化するには、第1の本発明と同様に、各種のイオン発色材料を選んでゲル状材料に添加することにより各色のマイクロレンズを得ることができる。

また、各種のカラーマイクロレンズを同一基板上に形成する場合、第4図に示すように各種のカラーゲル状材料を用意しておき、基板20をエッチングし、カラーゲル状材料を塗布、焼成してマイクロレンズ21を得る(第4図(a))。その後、必要とするマイクロレンズ21上にレジストパターン22を形成(第4図(b))後、必要としないマイクロレンズを除去し、レジストパターン22を除去した後、別色のカラーゲル状材料を塗布、焼成してマイクロレンズ23を得る(第4図(c))。同様にマイクロレンズ21とマイクロレンズ23上にレジストパターン24を形成(第4図(d))後、必要としないマイクロレンズを除去し、レジストパターン24を除去した後、別色のカラーゲル状材料を塗布、焼成してマイクロレンズ25を得る(第4図(e))。以

ンズの一実施例の作成工程図、第2図(a)～(e)は第1の本発明のカラーマイクロレンズの一実施例の作成工程図、第3図は(a)～(e)は第2の本発明のマイクロレンズの一実施例の作成工程図、第4図(a)～(e)は第2の本発明のカラーマイクロレンズの一実施例の作成工程図、第5図(a)～(e)は従来のマイクロレンズの作成工程図である。

1…基板、2…レジストパターン、3…フッ素ラジカル、4…超撥水性表面、5…マイクロレンズ、6…基板、7…撥水性表面、8…マイクロレンズ、9…酸素プラズマ、10…親水性表面、11…レジストパターン、12…フッ素ラジカル、13…マイクロレンズ、14…基板、15…フッ素ラジカル、16…表面改質した基板、17…レジストパターン、18…エッチング部分、19…マイクロレンズ、20…基板、21…マイクロレンズ、22…レジストパターン、23…マイクロレンズ、24…レジストパターン、25…マイクロレンズ、26…基板、27…メタルマスク、28…脱イオン処理面、29…イオン拡散

下、同様にして同一基板上に各色のマイクロレンズを形成することができる。

さらに、マイクロレンズをカラー化する方法として、第1の本発明と同様に、第3図のゲル化材料の焼成により得られたマイクロレンズにフォトリソグラフィーにより所望するピット以外をマスクして、染料、顔料により染色することにより、同一基板に各色のマイクロレンズを得ることができること。

#### [発明の効果]

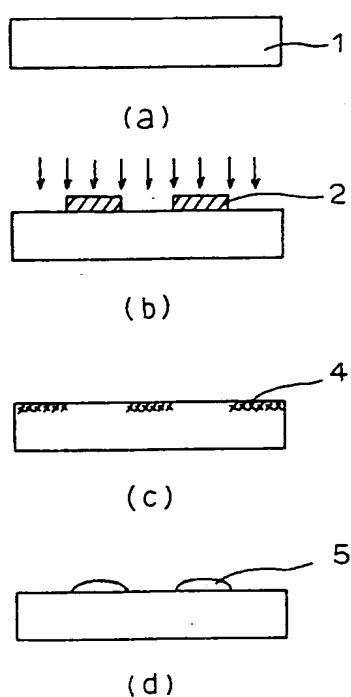
以上の説明が明らかなように本発明によれば、ゲル状材料を使用することにより、簡易なプロセスで容易に作成できるマイクロレンズを提供することができる。またマイクロレンズのサイズや曲率を自由に操作することができるので、マイクロレンズの焦点距離を容易に調整することができ、さらにマイクロレンズの屈折率やカラーも自由に調整することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

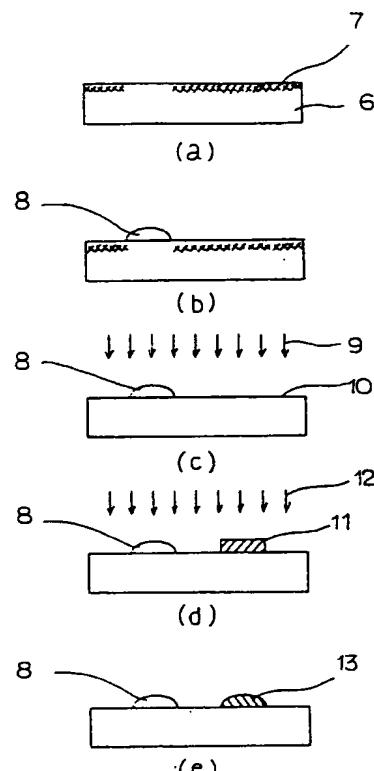
第1図(a)～(d)は第1の本発明のマイクロレ

ンズの一実施例の作成工程図、第2図(a)～(e)は第1の本発明のカラーマイクロレンズの一実施例の作成工程図、第3図は(a)～(e)は第2の本発明のマイクロレンズの一実施例の作成工程図、第4図(a)～(e)は第2の本発明のカラーマイクロレンズの一実施例の作成工程図、第5図(a)～(e)は従来のマイクロレンズの作成工程図である。

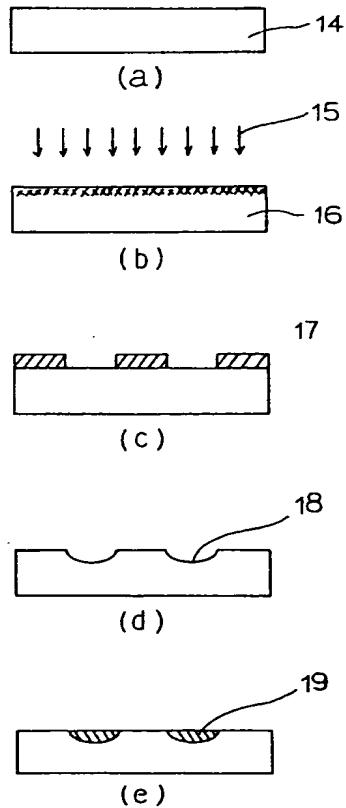
出願人 株式会社 リコ一



第1図



第2図



第3図

